

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日 2001年12月20日  
Date of Application:

願 番 号 特願2001-388034  
Application Number:

T. 10/C]: [JP2001-388034]

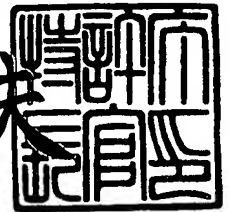
願 人 三菱化学株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2003年 7月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3058702

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP-10363

【提出日】 平成13年12月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 16

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式  
                                会内

    【氏名】 安川 栄起

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式  
                                会内

    【氏名】 小湊 あさを

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式  
                                会内

    【氏名】 石垣 憲一

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式  
                                会内

    【氏名】 重松 保行

【特許出願人】

    【識別番号】 000005968

    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100078662

【弁理士】

【氏名又は名称】 津国 肇

【電話番号】 03(3502)7212

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9405339

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムの吸蔵・放出が可能な正極及び負極と、非水系電解液を備えたリチウム二次電池であって、

(1) 前記負極が、X線広角回折における格子面(002面)の面間隔 $d_{002}$ が $3.37\text{ \AA}$ 未満の黒鉛系炭素質物(A)と、 $3.37\text{ \AA}$ 以上の炭素質物(B)とを含む負極材を含有し、

(2) 前記黒鉛系炭素質物(A)と前記炭素質物(B)との重量比が、 $99.5:0.5\sim 50:50$ であり、

(3) 波長 $5145\text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1570\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $I_A$ 、 $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $I_B$ としたとき、前記負極材の $I_B/I_A$ で表されるR値が、 $0.2$ 超、 $1.5$ 以下であり、かつ

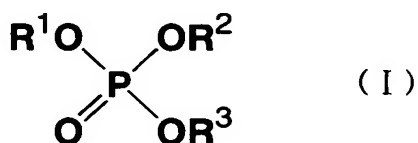
(4) 前記非水系電解液が、リン酸エステルを含む非水溶媒、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、並びにビニレンカーボネート化合物及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物を含む

ことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記非水溶媒が、さらに環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルを含み、かつ前記リン酸エステルと前記環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルの合計の容量に対して、前記リン酸エステルが $60$ 容量%以上、 $100$ 容量%未満の非水溶媒である、請求項 1 記載のリチウム二次電池。

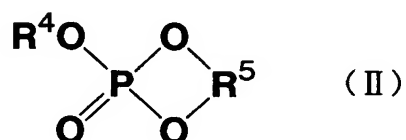
【請求項 3】 前記リン酸エステルが、式(I)：

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、非置換又はフッ素置換の、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基である)で示される鎖状リン酸エステル、及び／又は式(II)：

【化2】



(式中、 $R^4$ は、非置換又はフッ素置換の、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し； $R^5$ は、炭素数2～8の直鎖状又は分枝状のアルキレン基である)で示される環状リン酸エステルである、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記リン酸エステルが、リン酸トリメチル、リン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス(トリフルオロエチル)メチル及びリン酸トリス(トリフルオロエチル)からなる群より選ばれる鎖状リン酸エステルの少なくとも1種、並びに／又はリン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル及びリン酸エチレントリフルオロエチルからなる群より選ばれる環状リン酸エステルの少なくとも1種である、請求項3項記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルが、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンからなる群より選ばれる環状カルボン酸エステルの少なくとも1種、及び／又はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートからなる群より選ばれる環状炭酸エステルの少なくとも1種である、請求項2～4のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記ビニレンカーボネート化合物及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物が、ビニレンカーボネート、4-メチルビニレンカーボネー

ト、4-エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、及び4-メチル-5-エチルビニレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、非水電解液の総重量に対して0.1~15重量%のビニレンカーボネート化合物、並びに/又は4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-n-プロピルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-n-プロピルエチレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、非水電解液の総重量に対して0.1~15重量%のビニルエチレンカーボネート化合物である、請求項1~5のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記リチウム塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ から選ばれる無機酸リチウム塩、又は $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 及び $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{COO})_4$ からなる群より選ばれる有機酸リチウム塩である、請求項1~6のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記黒鉛系炭素質物(A)の表面の少なくとも一部が、前記炭素質物(B)で被覆されている、請求項1~7のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記負極材が、前記黒鉛系炭素質物(A)と有機物との混合物を焼成して得られる、請求項1~8のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記焼成を、焼成温度 $500^\circ\text{C}$ ~ $2200^\circ\text{C}$ で実施する、請求項9記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 前記負極材のR値が、0.35~1.1である、請求項1~10のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 前記負極材のR値が、0.4~0.9である、請求項1~10のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 前記負極材が、X線広角回折において、六方晶系黒鉛層の配向に基づくピークの強度を $AB(101)$ とし、菱面体晶系黒鉛層の配向に基

づくピークの強度をABC (101) としたとき、ABC (101) /AB (101) で表される強度比が、0.15 以上である、請求項1～12のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 前記黒鉛系炭素質物(A)のABC (101) /AB (101) で表される強度比が0.2 以上である、請求項1～13記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 前記黒鉛系炭素質物(A)と前記炭素質物(B)とを含む前記負極材のBET法表面積が、0.5～25m<sup>2</sup>/gである、請求項1～14のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 前記黒鉛系炭素質物(A)と前記炭素質物(B)とを含む前記負極材の粒径が、4～40μmである、請求項1～15のいずれか1項記載のリチウム二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関し、詳しくは、負極と非水系電解液の組合せが、X線広角回折における格子面(002面)の面間隔d<sub>002</sub>が3.37Å未満の黒鉛系炭素質物(A)と3.37Å以上の炭素質物(B)とを含む負極材を含有する負極と、リン酸エステル、あるいはリン酸エステルと環状カルボン酸エステル及び／又は炭酸エステルを含む非水溶媒、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、並びにビニレンカーボネート化合物及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物を含む非水系電解液との組合せであるリチウム二次電池に関する。

##### 【0002】

本発明のリチウム二次電池の電解液は不燃性(引火点なし)を有し、高い導電率及び電気化学的安定性とを兼ね備えており、特定の負極との組合せにより、優れた電池充放電特性とともに、電池安全性の極めて高い二次電池が提供可能となる。

##### 【0003】

##### 【従来の技術】

負極活物質として黒鉛等の炭素質材料、正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたリチウム二次電池は、4V級の高い電圧と高エネルギー密度を有する新しい小型の二次電池として急激に成長している。このようなリチウム二次電池に用いられる電解液としては、一般的に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒に、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の低粘度溶媒を混合した有機溶媒にリチウム塩を溶解したものが用いられている。

#### 【0004】

これらの有機非水系電解液を用いたリチウム二次電池は、電池の破損、又は何らかの原因によって電池内部における圧力が上昇して電解液が漏洩した場合に、電解液が引火燃焼する危険性がある。

#### 【0005】

そこで、有機非水系電解液に難燃化剤を配合し、難燃性を付与する研究が精力的に進められている。リチウム電池用難燃性電解液として、リン酸エステルを用いることは公知である。例えば、特開昭58-206078号公報、特開昭60-23973号公報、特開昭61-227377号公報、特開昭61-284070号公報及び特開平4-184870号公報には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリス（2-クロロエチル）のような  $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$  型鎖状リン酸エステルを用いることが開示されている。さらに、特開平8-88023号公報には、上記Rの少なくとも1個がハロゲン置換アルキルである、自己消火性を有する電解液が開示されている。

#### 【0006】

しかしながら、これらに用いられるリン酸エステルのうち、リン酸トリメチルを配合した電解液は、優れた難燃性を有するが、負極の材質（例えば天然黒鉛や人造黒鉛）によっては、還元分解されやすい欠点がある。そのため、トリメチル配合量を増やした場合、電池の充放電特性、例えば充放電効率及び放電容量は、最近要求される特性を満足するものではない。

#### 【0007】

特開平11-260401号公報及び特開2000-12080号公報には、



リン酸エステルをビニレンカーボネート誘導体や特定の環状炭酸エステルと併用することにより難燃性であって充放電特性が改善されることが開示されている。しかしながら、リチウム二次電池が誤用・濫用される際には、電池が高温雰囲気下に置かれる場合や、電池の内部短絡や外部短絡などにより電池自身が高温状態に達する場合が考えられ、このような場合には電池の熱分解反応が起こることが示唆されている。すなわち、電池が100℃以上の高温状態に置かれた場合、従来のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を主溶媒とする電解液では、極めて大きな発熱と分解ガスなどが発生する可能性が示唆されており、電池の安全性を向上する観点から不燃性の電解液を使用した電池が切望されている。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題点を解決するためになされたものであり、不燃性（引火点なし）で、かつ、導電率が高く、電気化学的にも安定なリチウム二次電池用の非水系電解液と、特定の負極材を有する負極とを組み合わせることによって、充放電特性に優れ、かつ電池の安全性と信頼性を兼ね備えたリチウム二次電池を提供することを目的とする。なお、本発明において、不燃性（引火点なし）とは、非水系電解液の引火点を、JIS K-2265に準拠して測定した場合に引火点ないことをいう。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、負極と非水系電解液の組合せが、X線広角回折における格子面（002面）の面間隔 $d_{002}$ が3.37 Å未満の黒鉛系炭素質物（A）と、3.37 Å以上の炭素質物（B）とを含む負極材を含有する負極と、リン酸エステル、あるいはリン酸エステルと環状カルボン酸エステル及び／又は炭酸エステルを含む非水溶媒、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、並びにビニレンカーボネート化合物及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物を含む非水系電解液であるリチウム二次電池が、不燃性であり、優れた電池充放電特性とともに、極めて高い安全性を有する二次電池を実現でき

ることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0010】

本発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極及び負極と、非水系電解液を備えたリチウム二次電池であって、

(1) 前記負極が、X線広角回折における格子面(002面)の $d_{002}$ が3.37 Å未満の黒鉛系炭素質物(A)と、3.37 Å以上の炭素質物(B)とを含む負極材を含有し、

(2) 前記黒鉛系炭素質物(A)と前記炭素質物(B)との重量比が、99.5:0.5~50:50であり、

(3) 波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1570\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIA、 $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIBとしたとき、前記負極材の $IB/IA$ で表されるR値が、0.2超、1.5以下であり、かつ

(4) 前記非水系電解液が、リン酸エステルを含む非水溶媒、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、並びにビニレンカーボネート化合物及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物を含むことを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。また、本発明は、前記非水溶媒が、さらに環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルを含み、かつ前記リン酸エステルと前記環状カルボン酸エステル及び／又は炭酸エステルの合計の容量に対して、前記リン酸エステルが60容量%以上、100容量%未満の非水溶媒である、上記のリチウム二次電池である。

#### 【0011】

また、本発明は、前記負極材の前記黒鉛系炭素質物(A)の少なくとも一部が、前記炭素質物(B)で被覆されている、上記のリチウム二次電池である。さらに、本発明は、前記負極材のR値が、0.35~1.1であり、X線広角回折において、六方晶系黒鉛層の配向に基づくピークの強度をAB(101)とし、菱面体晶系黒鉛層の配向に基づくピークの強度をABC(101)としたとき、前記負極材の $ABC(101)/AB(101)$ で表される強度比が、0.15以上の上記のリチウム二次電池、前記黒鉛系炭素質物(A)と前記炭素質物(B)

とを含む前記負極材のBET法表面積が、 $0.5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ である上記のリチウム二次電池、また、前記黒鉛系炭素質物(A)と前記炭素質物(B)とを含む前記負極材の粒径が $4 \sim 40 \mu\text{m}$ である、上記のリチウム二次電池を提供するものである。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0013】

##### 〔非水系電解液〕

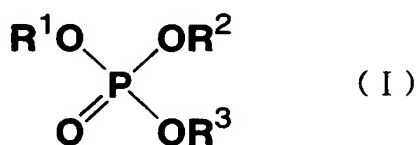
本発明の非水系電解液は、リン酸エステル(a)を含む非水溶媒に、リチウム塩が溶解され、さらにビニレンカーボネート化合物(c)及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物(d)が添加されたものである。

#### 【0014】

本発明において、非水溶媒に含まれるリン酸エステル(a)は、鎖状リン酸エステル、環状リン酸エステルのいずれか、及びこれらを併用して用いることができる。鎖状リン酸エステルとしては、例えば式(I)：

#### 【0015】

##### 【化3】



#### 【0016】

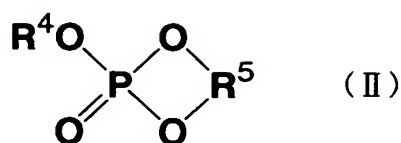
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、非置換又はフッ素置換の、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基である)で示される鎖状リン酸エステルが挙げられる。

#### 【0017】

環状リン酸エステルとしては、式(II)：

【0018】

【化4】



【0019】

(式中、 $\text{R}^4$ は、非置換又はフッ素置換の、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し； $\text{R}^5$ は、炭素数2～8の直鎖状又は分枝状のアルキレン基である)で示される環状リン酸エステルが挙げられる。

【0020】

式(I)の鎖状リン酸エステルにおいて、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が、アルキル基の場合、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基が挙げられ、フッ素置換のアルキル基の場合、例えば、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロブチル基が挙げられる。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ に含まれる炭素数の合計は、好ましくは3～7である。

【0021】

式(I)の鎖状リン酸エステルとしては、例えばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸ジメチルブチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸ジプロピルメチル、リン酸ジブチルメチル、リン酸メチルエチルプロピル、リン酸メチルエチルブチル、リン酸メチルプロピルブチル等が挙げられる。

【0022】

また、式(I)の鎖状リン酸エステルのうち、フッ素置換のアルキル基を有するものとしては、例えばリン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス(トリフルオロエチル)メチル、リン酸トリス(トリフルオロエチル)、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リ

ン酸ヘプタフルオロブチルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルメチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジエチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルエチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルエチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルエチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルエチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルジプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルジプロピル、リン酸トリフルオロエチルプロピルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルプロピルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルプロピルブチル、リン酸トリフルオロエチルジブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジブチル等が挙げられる。

#### 【0023】

これらの中でもリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス（トリフルオロエチル）メチル、リン酸トリス（トリフルオロエチル）、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピルが好ましく、特にリン酸トリメチル、リン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス（トリフルオロエチル）メチル、リン酸トリス（トリフルオロエチル）が好ましい。

#### 【0024】

式(II)の環状リン酸エステルにおいて、 $R^4$ は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロブチル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

## 【0025】

また、R<sup>5</sup>は例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、1, 1, 2-トリメチルエチレン基、ヘキサメチレン基、テトラメチルエチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられる。これらの中でも、エチレン基が好ましい。

## 【0026】

式 (II) の環状リン酸エステルとしては、例えばリン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル、リン酸エチレン-*n*-プロピル、リン酸エチレンイソプロピル、リン酸エチレン-*n*-ブチル、リン酸エチレン-*sec*-ブチル、リン酸エチレン-*t*-ブチル、リン酸プロピレンメチル、リン酸プロピレンエチル、リン酸プロピレン-*n*-プロピル、リン酸プロピレンイソプロピル、リン酸プロピレン-*n*-ブチル、リン酸プロピレン-*sec*-ブチル、リン酸プロピレン-*t*-ブチル、リン酸トリメチレンメチル、リン酸トリメチレンエチル、リン酸トリメチレン-*n*-プロピル、リン酸トリメチレンイソプロピル、リン酸トリメチレン-*n*-ブチル、リン酸トリメチレン-*sec*-ブチル、リン酸トリメチレン-*t*-ブチル、リン酸ブチレンメチル、リン酸ブチレンエチル、リン酸ブチレン-*n*-プロピル、リン酸ブチレンイソプロピル、リン酸ブチレン-*n*-ブチル、リン酸ブチレン-*sec*-ブチル、リン酸ブチレン-*t*-ブチル、リン酸イソブチレンメチル、リン酸イソブチレンエチル、リン酸イソブチレン-*n*-ブチル、リン酸イソブチレン-*sec*-ブチル、リン酸イソブチレン-*t*-ブチル、リン酸テトラメチレンメチル、リン酸テトラメチレンエチル、リン酸テトラメチレン-*n*-プロピル、リン酸テトラメチレンイソプロピル、リン酸テトラメチレン-*n*-ブチル、リン酸テトラメチレン-*sec*-ブチル、リン酸テトラメチレン-*t*-ブチル、リン酸ペンタメチレンメチル、リン酸ペンタメチレンエチル、リン酸ペンタメチレン-*n*-プロピル、リン酸ペンタメチレンイソプロピル、リン酸ペンタメチレン-*n*-ブチル、リン酸ペンタメチレン-*sec*-ブチル、リン酸ペンタメチレン-*t*-ブチル、リン酸トリメチルエチレンメチル、リン酸トリメチルエチレンエチル、リン酸トリメチルエチレン-*n*-プロピル、リン酸トリメチルエチレンイソブ

ロピル、リン酸トリメチルエチレン-*n*-ブチル、リン酸トリメチルエチレン-*sec*-ブチル、リン酸トリメチルエチレン-*t*-ブチル、リン酸ヘキサメチレンメチル、リン酸ヘキサメチレンエチル、リン酸ヘキサメチレン-*n*-プロピル、リン酸ヘキサメチレンイソプロピル、リン酸ヘキサメチレン-*n*-ブチル、リン酸ヘキサメチレン-*sec*-ブチル、リン酸ヘキサメチレン-*t*-ブチル、リン酸テトラメチルエチレンメチル、リン酸テトラメチルエチレンエチル、リン酸テトラメチルエチレン-*n*-プロピル、リン酸テトラメチルエチレンイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレン-*n*-ブチル、リン酸テトラメチルエチレン-*sec*-ブチル、リン酸テトラメチルエチレン-*t*-ブチル、リン酸ヘプタメチレンメチル、リン酸ヘプタメチレンエチル、リン酸ヘプタメチレン-*n*-プロピル、リン酸ヘプタメチレンイソプロピル、リン酸ヘプタメチレン-*n*-ブチル、リン酸ヘプタメチレン-*sec*-ブチル、リン酸ヘプタメチレン-*t*-ブチル、リン酸オクタメチレンメチル、リン酸オクタメチレンエチル、リン酸オクタメチレン-*n*-プロピル、リン酸オクタメチレンイソプロピル、リン酸オクタメチレン-*n*-ブチル、リン酸オクタメチレン-*sec*-ブチル、リン酸オクタメチレン-*t*-ブチル等が挙げられる。これらの中でも、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチルが好ましい。

#### 【0027】

また、式 (II) の環状リン酸エステルのうち、フッ素置換のアルキル基を有するものとしては、例えばリン酸エチレントリフルオロエチル、リン酸エチレンペンタフルオロプロピル、リン酸エチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸エチレンヘプタフルオロブチル、リン酸プロピレントリフルオロエチル、リン酸プロピレンペンタフルオロプロピル、リン酸プロピレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸プロピレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ブチレントリフルオロエチル、リン酸ブチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ブチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ブチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチレンペンタフルオロ

プロピル、リン酸テトラメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ジメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸ジメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ペンタメチレントリフルオロエチル、リン酸ペンタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ペンタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ペンタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘキサメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘキサメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘプタメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘプタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸オクタメチレントリフルオロエチル、リン酸オクタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸オクタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸オクタメチレンヘプタフルオロブチル等が挙げられる。これらの中でも、リン酸エチレントリフルオロエチルが好ましい。

#### 【0028】

上記のリン酸エステルは、単独でも、又は2種以上を混合して使用することもできる。

#### 【0029】

また、本発明の非水系電解液は、リン酸エステル(a)と環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステル(b)を含む非水溶媒に、リチウム塩が溶解され、さらにビニレンカーボネート化合物(c)及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物(d)が添加されたものである。

#### 【0030】



この場合、(a)成分と(b)成分の容量の合計100容量%に対して、(a)成分が60容量%以上、100容量%未満で、(b)成分が0容量%超、40容量%以下であり、より好ましくは(a)成分が65~95容量%で、(b)成分が35~5容量%であり、特に好ましくは(a)成分が70~90容量%で、(b)成分が30~10容量%である。

#### 【0031】

(b)成分の環状カルボン酸エステルは、例えば $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、及び $\epsilon$ -カプロラクトン等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。特に、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンが好ましい。環状炭酸エステルは、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

#### 【0032】

本発明の非水溶媒は、リン酸エステル(a)からなる非水溶媒、あるいはリン酸エステル(a)と環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステル(b)からなる非水溶媒であることが好ましいが、非水溶媒には、さらにリチウム二次電池用電解液に從來から用いられているその他の有機溶媒を、本発明の目的の範囲内で含有することもできる。

#### 【0033】

これらの有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステル類；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1,2-ジプロポキシエタン等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；亜硫酸ジメチル、亜硫酸ジエチル、亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン等の亜硫酸エステル類；硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、

硫酸エチレン、硫酸プロピレン等の硫酸エステル類；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド類；アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。なお、ハロゲン原子置換の炭酸エステル、カルボン酸エステル、エーテル等のハロゲン系溶媒やイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩等の常温型溶融塩、ホスファゼン系溶媒等といった不燃性又は難燃性の溶媒を非水溶媒に含めることもできる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

#### 【0034】

なお、上記の容量比において、各成分の体積比としては、25℃で測定した値を用いる。また、エチレンカーボネートのように室温で固体のものは、融点まで加熱して溶融状態で測定した値を用いる。

#### 【0035】

本発明の非水系電解液において、溶質のリチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ から選ばれる無機酸リチウム塩又は $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{COO})_4$ からなる群より選ばれる有機酸リチウム塩などを用いることができる。これらの塩を用いることにより、高い導電率と電気化学的に優れた電解液を得られるとともに充放電容量及び充放電サイクル特性に優れた電池を得ることができる。

#### 【0036】

また、リチウム塩は、非水系電解液中の溶質濃度が、通常、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ の範囲で使用する。リチウム塩の溶質濃度がこの範囲にあると、好ましい導電率を有する非水系電解液が得られる。

#### 【0037】

本発明の非水系電解液は、上記の非水溶媒に、(c) ビニレンカーボネート化合物及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物 (d) を添加した非水系電解液である。これにより、得られる電池の充放電特性（充放電効率、充放電容量）が改善される。

#### 【0038】

ビニレンカーボネート化合物 (c) は、例えばビニレンカーボネート、4-メ

チルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、及び4-メチル-5-エチルビニレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。これらの中では、ビニレンカーボネートが好ましい。ビニレンカーボネート化合物の添加量は、好ましくは、非水系電解液の総重量に対して、0.1~15重量%であり、より好ましくは、0.5~12重量%であり、特に、1.0~10重量%が好ましい。

#### 【0039】

ビニルエチレンカーボネート化合物(d)は、4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-n-プロピルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-n-プロピルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。これらの中では、4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネートが好ましく、4-ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。ビニルエチレンカーボネート化合物の添加量は、非水系電解液の総重量に対して、好ましくは、0.1~15重量%であり、より好ましくは、0.5~12重量%であり、特に、1.0~10重量%が好ましい。

#### 【0040】

ビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物を組み合わせる場合、その添加量は、それらの合計が、非水系電解液の総重量に対して、好ましくは0.1~30重量%であり、より好ましくは、0.2~20重量%であり、特に好ましくは、0.3~10重量%である。

#### 【0041】

##### 〔リチウム二次電池〕

本発明のリチウム二次電池は、上記の電解液と、負極及び正極と組み合わせて構成される。

#### 【0042】

## 〔負極〕

本発明の負極は、X線広角回折（XRD）における格子面（002面）の面間隔  $d_{002}$  が 3.37 Å 未満の黒鉛系炭素質物（A）と、3.37 Å 以上の炭素質物（B）とを含む負極材を含有する。黒鉛系炭素質物（A）の表面の一部又は全部が、炭素質物（B）で被覆されていることが好ましい。

## 【0043】

黒鉛系炭素質物（A）は、XRDによる（002）面の面間隔  $d_{002}$  が、3.37 Å 未満の高結晶性の黒鉛系炭素質物が用いられる。

## 【0044】

黒鉛系炭素質物（A）は、それらの粉体をXRDで101面を測定したときに得られる六方晶系黒鉛層＝ABスタッキング層の配向に基づくピーク強度をAB（101）とし、菱面体晶系黒鉛層＝ABCスタッキング層の配向に基づくXRDのピーク強度をABC（101）とした場合に、強度比  $ABC(101)/AB(101)$  の値が、0.2以上であるものが好ましい。強度比  $ABC(101)/AB(101)$  の値が、0.3以上であるものがより好ましく、特に0.4以上であるものが好ましい。ABCのスタッキングが多くなると、いわゆる乱層構造となり、黒鉛層面内部へのリチウムのインターカレーションが抑制され、溶媒分解による炭素層の剥離が抑制されるためである。

## 【0045】

黒鉛系炭素質物（A）としては、具体例には、天然黒鉛、人造黒鉛、及びこれらの機械的粉碎品、再熱処理品；膨張黒鉛の再熱処理品；並びに、これらの高純度精製品から得られる粉体が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。天然黒鉛は、前記の強度比  $ABC(101)/AB(101)$  の値が大きいので好ましい。前記の高い結晶性の黒鉛系炭素質物をさらに高純度精製したものがより好ましい。

## 【0046】

人造黒鉛は、好ましくは、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、

ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂から選ばれる1種以上の有機物を2500℃以上3200℃以下の焼成温度で黒鉛化したものを、適当な粉碎手段で粉化したものである。

#### 【0047】

炭素質物(B)は、 $d_{002}$ が、3.37 Å以上の炭素質物であれば特に限定されず、好ましくは、3.37 Å以上、3.80 Å未満、より好ましくは、3.40 Å以上、3.60 Å未満、特に好ましくは3.40 Å以上、3.50 Å未満である。 $d_{002}$ は、結晶性の指標となり、前記黒鉛系炭素質物(A)の $d_{002}$ は、3.37 Å未満であることから、本明細書において、これらの炭素質物(B)は、前記黒鉛系炭素質物より結晶性が劣るということとする。

#### 【0048】

炭素質物(B)は、それらの粉体のXRDによる強度比ABC(101)/AB(101)が、0.01以上であるものが好ましく、より好ましくは0.15以上であり、特に好ましくは0.18以上である。

#### 【0049】

炭素質物(B)は、例えば、① $d_{002}$ が3.37 Å以上である、土状黒鉛、鱗状黒鉛、及びこれらの粉碎物、並びに結晶性黒鉛を使用することができる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。この場合、炭素質物(B)は、好ましくはレーザー回折法で得られる平均粒径 $d_{50}$ が5 μm以下、より好ましくは1 μm以下、特に好ましくは0.5 μm以下に微粉碎した粉体として用いられる。黒鉛系炭素質物(A)を機械的処理し、黒鉛系炭素質物(A)と炭素質物(B)を、双方を同時に得て負極材とすることができる。機械的処理としては、例えばボールミル、遊星型ミル、ディスクミル、インペラーミル、ジェットミル、サンプルミル、アトマイザー、パルベライザー、ピンミル、ターボミル、ジョークラッシャー、ハイブリダイザーが挙げられる。また、黒鉛系炭素質物(A)と炭素質物(B)をそれぞれ得た後、表面修飾の手段を用いて、黒鉛系炭素質物(A)の少なくとも一部に炭素質物(B)を被覆させ、負極材としてもよい。表面修飾の手段としては、例えばジェットミル、カウンタージェットミル、

マイクロス、ファインミル、モルダークラインダー、遊星型ミル、シータコンボ  
ーザ、メカノマイクロスが挙げられる。適当な粉体結着剤を用いて、黒鉛系炭素  
質物 (A) と炭素質物 (B) を結着させてもよい。

#### 【0050】

炭素質物 (B) はまた、②焼成後にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な性質を  
有する有機物を焼成して、 $d_{002}$ が3.37 Å以上の焼成物を使用することがで  
きる。これらの有機物の具体例としては、炭素化可能な有機物として液相で炭素  
化が進行する軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチや乾留液化油など  
の石炭系重質油や、常圧残油、減圧残油等の直流系重質油、原油、ナフサなどの  
熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油等の石油系重質油、あるいは  
上記のものを炭素化が進む以下の温度で蒸留、溶媒抽出等の手段を経て固化した  
ものが挙げられる。さらにアセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの  
芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物、チオフェ  
ンなどの硫黄含有環状化合物、30 MPa以上の加圧が必要となるがアダマンタン  
などの脂環式炭化水素化合物が挙げられる。炭素化可能な熱可塑性高分子として  
は、炭素化に至る過程で液相を経るビフェニルやテルフェニルなどのポリフェニ  
レン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールなどのポリビニ  
ルエステル類、ポリビニルアルコールが挙げられる。また、上記に列挙した有機  
物、高分子化合物に適量のリン酸、ホウ酸、塩酸などの酸類、水酸化ナトリウム  
等のアルカリ類を添加したものでよい。さらにこれらのものを300～600  
℃、好ましくは300～400℃で酸素、硫黄、窒素、又はホウ素から選ばれる  
元素により適度に架橋処理したものでよい。これらの有機物の1種又は2種以  
上を、黒鉛系炭素質物 (A) の粉体と混合し、焼成を行い、負極材とすることが  
できる。これらは、黒鉛系炭素質物 (A) の表面に少なくとも一部に炭素質物 (B)  
が被覆した負極材である。焼成温度としては、500～2200℃、好まし  
くは650～1500℃、より好ましくは700～1200℃である。導電性の  
点焼成温度がこの範囲であることが好ましい。

#### 【0051】

負極材は、黒鉛系炭素質物 (A) と炭素質物 (B) からなることが好ましいが

、負極材には、さらに本発明の目的を損なわない範囲で、従来、負極材として用いられている材料を含むことができる。これは、例えばAg、Zn、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Ge、Sn、P、Sb、Bi等の金属、前記金属の酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物及びNi、Cu、Fe等のLiに対し不活性な金属の合金、並びにこれらとLiとの化合物が挙げられる。

#### 【0052】

負極材における、黒鉛系炭素質物(A)と炭素質物(B)の割合は、重量比で99.5:0.5~50:50、好ましくは98:2~75:25、より好ましくは97:3~80:15である。なお、炭素質物(B)を有機物を焼成して得る場合は、焼成後の重量とする。黒鉛系炭素質物(A)と炭素質物(B)の割合が上記の範囲にあると、電流効率及び負極容量の双方が好ましい範囲にある電池が得られる。

#### 【0053】

本発明における黒鉛系炭素質物(A)と炭素質物(B)を含む負極材は、解砕、または粉碎により、粒径が4~40 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~32 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは15~30 $\mu\text{m}$ に調整することが好ましい。

#### 【0054】

本発明における黒鉛系炭素質物(A)と炭素質物(B)とを含む負極材は、波長5145 $\text{\AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1570~1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIA、1350~1370 $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIBとしたとき、その比であるR値(=IB/IA)が、0.2超、1.5以下であるものが好ましい。0.35~1.1であるものはより好ましく、特に好ましくは0.4~0.9である。

#### 【0055】

本発明における黒鉛系炭素質物(A)と炭素質物(B)とを含む負極材は、XRDによる強度比ABC(101)/AB(101)が、0.15以上が好ましく、より好ましくは0.18以上である。

#### 【0056】

本発明における黒鉛系炭素質物(A)と炭素質物(B)とを含む負極材は、B

ET法表面積が、 $0.5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $2 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

#### 【0057】

前記負極材を用いて負極を製造する方法について説明する。

本発明の電極の製造方法は、前記負極材を負極の成分として含む限り、限定されず、従来から公知の方法を採用することができる。例えば、前記負極材に結着剤、溶媒等を加えて、スラリー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥して電極とすることができる。また、該負極材をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で、電極の形状に成形することもできる。

#### 【0058】

上記の目的で使用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン（炭素数2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

#### 【0059】

本発明の負極材と上記の結着剤との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が負極材の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が負極材の粒子表面に付着した形態などが挙げられる。負極材と上記結着剤との混合割合は、負極材に対し、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは、0.5～10重量%である。これ以上の量の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、好ましくなく、これ以下の量では集電体と負極材の粉体の結着性に劣る。



## 【0060】

また、負極の製造においては、適当な導電剤を添加してもよい。そのような例としては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックや平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のニッケル、銅などの金属粉末が挙げられる。

## 【0061】

正極材は、特に限定されないが、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。その様な金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。好ましくは、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_5\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_3\text{VS}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ 等である。また、 $\text{LiMY}_2$  (Mは、Co、Ni等の遷移金属YはO、S等のカルコゲン化合物)、 $\text{LiM}_2\text{Y}_4$  (MはMn、YはO)、 $\text{WO}_3$ 等の酸化物、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ 等の硫化物、 $\text{NiPS}_3$ 、 $\text{FePS}_3$ 等のリン、硫黄化合物、 $\text{VSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 等のセレン化合物等を用いることもできる。これらは、上記のような負極の製造と同様の手法で、結着剤と混合し、集電体上に塗布、乾燥して正極板とする。

## 【0062】

こうして作製した負極板、上記電解液と正極板を、その他の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、集電体、封口板、セルケース等と組み合わせて二次電池を構成する。

## 【0063】

作成可能な電池は筒型、角型、コイン型等、特に限定されるものではないが、基本的にはセル床板上に集電体と負極材を乗せ、その上に電解液とセパレータを、さらに負極と正極を対向させ、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池とする。

## 【0064】

電解液を保持するセパレータは、一般的に保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルム等を使用して、上記電解液を含浸させる。

#### 【0065】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に制約されるものではない。

#### 【0066】

なお、電解液の性能、電極材料の評価、及び電気化学的評価については以下の方法で評価した。

#### 【0067】

##### 1. 電解液の性能:

(引火点の測定)

電解液の引火点は、JIS K-2265に準拠して測定した。

#### 【0068】

(電解液の導電率の測定)

東亜電波工業(株)製の導電率計CM-30S及び電導度セルCG-511Bを用いて、25℃における導電率を測定した。

#### 【0069】

##### 2. 電極材料の評価

(X線広角回折)

0.2mmの試料板に黒鉛粉体が配向しないように充填し、日本電子製X線回折装置(JDX-3500)でCuK $\alpha$ 線にて、出力30kV、200mAで測定した。得られたAB(101)とABC(101)のピークからバックグラウンドを差し引いた後、強度比ABC(101)/AB(101)を算出した。

#### 【0070】

(粒径測定)

粒径測定は分散媒としてポリオキシエチレンソルビタンラウリン酸エステル(Tween20)を用い、HORIBA LA-920レーザー回折式粒径評価装置に

より行い、自動的に算出される中心粒径  $d_{50}$  を評価基準に用いた。

#### 【0071】

(ラマンスペクトル)

日本分光NR-1800により行い、波長  $5145 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を、 $30 \text{ mW}$  の強度で照射した。ここでは  $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在するピークの強度および、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在するピークの強度を測定し、これらから得られる  $R$  値を求めた。

#### 【0072】

(面間隔:  $d_{002}$ )

面間隔:  $d_{002}$  は、学術振興会 117 委員会提案の方法に準拠して求め、さらにピーク分離法により分離されたピークから黒鉛系炭素質物 (A) 及び炭素質物 (B) の  $d_{002}$  を算出した。

#### 【0073】

### 3. 電気化学的評価

(負極の作製)

負極材サンプル粉体  $2 \text{ g}$  に対し、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) のジメチルアセトアミド溶液を PVdF の固形分換算で 7 重量% 加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーを銅箔上に塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で予備乾燥を行った。さらに圧着させたのち、直径  $12.5 \text{ mm}$  の円盤状に打ち抜き、 $110^\circ\text{C}$  で減圧乾燥をして電極とした。

#### 【0074】

(充放電試験)

得られた電極に対し、電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレータをはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作製し、充放電試験を行った。試験条件としては、電流密度  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  で極間電位差が  $1.0 \text{ mV}$  になるまで充電を行い、電流密度  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  で極間電位差が  $2.0 \text{ V}$  になるまで放電を行うこととした。初回充放電効率 (eff. (%) = 初回放電容量 / 初回充電容量  $\times 100$  (%))、及び放電容量 (mAh/g) はコイン型セル 4 個の結果の平均値で評価した。充放電効率から使用した電解液に対する負極材の耐性が、放電容量から初

期サイクル時の放電容量が推測可能である。具体的には、結着剤を用い集電体とともにペレット状に成形した上記の負極材を、セパレータ、電解液と共に、対極をリチウム金属とした半電池とし、2016コインセル中に組み立て、充放電試験機で評価したが、対極としてリチウムに変え、正極を用いた場合も同様の効果が期待できる。

#### 【0075】

##### (実施例1)

電解液は、リン酸トリメチル (TMP) に、 $\text{LiBF}_4$  を 1.0 mol/L の割合で溶解させたものを作製し、さらにビニルエチレンカーボネート (VEC) を前記溶媒量を 100 としたときに重量比で 5 混合した溶媒を用いた。この電解液の引火点を評価したところ、引火点はなく (不燃)、導電率は 5.1 mS/cm であった。

#### 【0076】

負極材は、レーザー回折法から得られる  $d_{50}$  を平均粒径としたとき、これが  $25\text{ }\mu\text{m}$  で、前記 ABC/AB 比が 0.25 である黒鉛粒子 (黒鉛系炭素質物 (A)) と石油系ピッチ (三菱化学製) を、ミキサーにより  $70^\circ\text{C}$ 、大気中で攪拌、均一混合した。得られた粉体を回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて  $1300^\circ\text{C}$  に保ち、熱処理した。不活性雰囲気下で放冷後、得られた粉体を解砕し、中心粒径  $d_{50}$  を  $23\text{ }\mu\text{m}$  に整えサンプル粉体とした。残炭率から計算される炭素質物 (炭素質物 (B)) の含有量は、粉体全体を 100 重量%としたとき、8 重量%であった。また、前述の方法で X 線測定の結果から計算された ABC/AB 比は 0.17 であり、ラマン分光の結果から計算された R 値は 0.40 であった。

#### 【0077】

電気化学的評価は、初回充放電効率 91%、初回放電容量  $347\text{ mAh/g}$  であった。電解液の組成、負極材の粉体物性パラメーターを表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

#### 【0078】

##### (実施例2)

電解液の非水溶媒を、TMP と  $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL) 体積比で 80 :

20の混合溶媒としたことを除き、実施例1と同様に行った。電解液の組成、及び負極材の粉体物性パラメーターを表1に、評価結果を表2に示す。

#### 【0079】

(実施例3)

実施例1使用の黒鉛粒子(黒鉛系炭素質物(A))と石油系ピッチ(三菱化学製)の回分式加熱炉での熱処理を900℃で行ったことを除き、実施例1と同様に処理し、中心粒径 $d_{50}$ が $24\mu\text{m}$ のサンプル粉体を得た。残炭率から計算される炭素質物(炭素質物(B))の含有量は、粉体全体を100重量%としたとき、7重量%であった。電解液の組成、及び負極材の粉体物性パラメーターを表1に、評価結果を表2に示す。

#### 【0080】

(実施例4)

電解液が、TMPとプロピレンカーボネート(PC)の体積比で80:20の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1.0mol/Lの割合で溶解し、VECを前記混合溶媒量を100としたときに重量比で5混合し、さらにビニレンカーボネート(VC)を重量比で2混合したものであることを除き、実施例3と同様に行った。電解液の組成、及び負極材の粉体物性パラメーターを表1に、評価結果を表2に示す。

#### 【0081】

(実施例5)

電解液が、TMP、GBL及びエチレンカーボネート(EC)の体積比で60:20:20の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1.0mol/Lの割合で溶解し、VECを前記混合溶媒量を100としたときに重量比で5混合し、さらにVCを重量比で2混合したものであることを除き、実施例3と同様に行った。電解液の組成、及び負極材の粉体物性パラメーターを表1に、評価結果を表2に示す。

#### 【0082】

(実施例6)

実施例1使用の黒鉛粒子(黒鉛系炭素質物(A))と石油系ピッチ(三菱化学製)の回分式加熱炉での熱処理を700℃で行ったことを除き、実施例1と同様に処理し、中心粒径 $d_{50}$ が $24\mu\text{m}$ のサンプル粉体を得た。残炭率から計算さ

れる炭素質物（炭素質物（B））の含有量は、粉体全体を100重量%としたとき、8重量%であった。電解液の組成、及び負極材の粉体物性パラメーターを表1に、評価結果を表2に示す。

#### 【0083】

（比較例1）

負極材として、天然黒鉛を機械粉碎し、レーザー回折法から得られるd50を平均粒径としたとき、これが $17\mu\text{m}$ で、X線測定の結果から計算されたABC/AB比が0.20であり、ラマン分光の結果から計算されたR値が0.15である黒鉛粒子を用いたことを除き、実施例1と同様に行った。電解液の組成、及び負極材の粉体物性パラメーターを表1に、評価結果を表2に示す。

#### 【0084】

（比較例2）

電解液の非水溶媒を、TMPとGBLの体積比で20:80の混合溶媒としたことを除き、比較例1と同様に行った。電解液の組成、及び負極材の粉体物性パラメーターを表1に、評価結果を表2に示す。

#### 【0085】

（比較例3）

負極材として、人造黒鉛を機械粉碎し、レーザー回折法から得られるd50を平均粒径としたとき、これが $15\mu\text{m}$ でX線測定の結果から計算されたABC/AB比が0であり、ラマン分光の結果から計算されたR値が0.18である黒鉛粒子を用いたことを除き、比較例1と同様に行った。電解液の組成、及び負極材の粉体物性パラメーターを表1に、評価結果を表2に示す。

#### 【0086】

【表 1】

第 1 表

|       | 電解液               |            |          |        |       | 負極材  |                        |                          |              |        |                  |                  |
|-------|-------------------|------------|----------|--------|-------|------|------------------------|--------------------------|--------------|--------|------------------|------------------|
|       | 溶質                | 溶媒         | 体積比      | 添加剤    | 配合量   | 焼成温度 | 平均粒径<br>d <sub>5</sub> | 炭素質物 (B)<br>含有量<br>(重量部) | Raman<br>R 値 | ABC/AB | 黒鉛質物<br>(A) d002 | 炭素質物<br>(B) d002 |
|       |                   |            |          |        | (wt%) | (℃)  | (μm)                   |                          | (-)          | (-)    | (Å)              | (Å)              |
| 実施例 1 | LiBF <sub>4</sub> | TMP        | 100      | VEC    | 5     | 1300 | 23                     | 8                        | 0.40         | 0.17   | 3.35             | 3.45             |
| 実施例 2 | LiBF <sub>4</sub> | TMP+GBL    | 80:20    | VEC    | 5     | 1300 | 23                     | 8                        | 0.40         | 0.17   | 3.35             | 3.45             |
| 実施例 3 | LiBF <sub>4</sub> | TMP        | 100      | VEC    | 5     | 900  | 24                     | 7                        | 0.52         | 0.19   | 3.35             | 3.46             |
| 実施例 4 | LiPF <sub>6</sub> | TMP+PC     | 80:20    | VEC+VC | 5+2   | 900  | 24                     | 7                        | 0.52         | 0.19   | 3.35             | 3.46             |
| 実施例 5 | LiPF <sub>6</sub> | TMP+GBL+EC | 60:20:20 | VEC+VC | 5+2   | 900  | 24                     | 7                        | 0.52         | 0.19   | 3.35             | 3.46             |
| 実施例 6 | LiBF <sub>4</sub> | TMP        | 100      | VEC    | 5     | 700  | 24                     | 8                        | 0.56         | 0.19   | 3.35             | 3.44             |
| 比較例 1 | LiBF <sub>4</sub> | TMP        | 100      | VEC    | 5     | —    | 17                     | 0                        | 0.15         | 0.20   | 3.36             | —                |
| 比較例 2 | LiBF <sub>4</sub> | TMP+GBL    | 20:80    | VEC    | 5     | —    | 17                     | 0                        | 0.15         | 0.20   | 3.36             | —                |
| 比較例 3 | LiBF <sub>4</sub> | TMP        | 100      | VEC    | 5     | —    | 15                     | 0                        | 0.17         | 0      | 3.36             | —                |

【0087】

なお、表中の略号は下記を示す。

- TMP : リン酸トリメチル  
 GBL : γ-ブチロラクトン  
 EC : エチレンカーボネート  
 PC : プロピレンカーボネート  
 VC : ビニレンカーボネート  
 VEC : 4-ビニルエチレンカーボネート

【0088】

【表 2】

第 2 表

|       | 引火点<br>(℃) | 導電率<br>(mS/cm) | 初回充放電特性      |                 |
|-------|------------|----------------|--------------|-----------------|
|       |            |                | 充放電効率<br>(%) | 放電容量<br>(mAh/g) |
| 実施例 1 | なし         | 5.1            | 88           | 287             |
| 実施例 2 | なし         | 6.7            | 91           | 311             |
| 実施例 3 | なし         | 5.1            | 90           | 337             |
| 実施例 4 | なし         | 6.6            | 90           | 330             |
| 実施例 5 | なし         | 6.7            | 88           | 335             |
| 実施例 6 | なし         | 5.1            | 88           | 344             |
| 比較例 1 | なし         | 5.1            | 0            | 0               |
| 比較例 2 | 111        | 7.6            | 56           | 82              |
| 比較例 3 | なし         | 5.1            | 0            | 0               |

## 【0089】

第 2 表に示すように、比較例 1、3 の電解液では引火点はないが、容量が得られず電池として機能しない。また、比較例 2 は明らかに引火点が観測され、安全性に不安があると共に高放電容量も得られない。これに対し、実施例 1 ～ 5 の電解液では引火点がないと共に良好な充放電特性が得られる。

## 【0090】

## 【発明の効果】

本発明のリチウム二次電池の電解液は不燃性（引火点なし）を有し、高い導電率及び電気化学的安定性とを兼ね備えており、特定の負極との組合せにより、優れた電池充放電特性とともに、電池安全性の極めて高い二次電池が得られる等、本発明は優れた特有の効果奏する。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた電池充放電特性とともに、電池安全性の極めて高いリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムの吸蔵・放出が可能な正極及び負極と、非水系電解液を備えたリチウム二次電池であって、

(1) 前記負極が、X線広角回折における格子面(002面)のd値が3.37 Å未満の黒鉛系炭素質物(A)と、3.37 Å以上の炭素質物(B)とを含む負極材を含有し、

(2) 前記黒鉛系炭素質物(A)と前記炭素質物(B)との重量比が、99.5 : 0.5 ~ 50 : 50であり、

(3) 波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1570 ~ 1620 cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークの強度をI<sub>A</sub>、1350 ~ 1370 cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークの強度をI<sub>B</sub>としたとき、前記負極材のI<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>で表されるR値が、0.2超、1.5以下であり、かつ

(4) 前記非水系電解液が、リン酸エステルを含む非水溶媒、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、並びにビニレンカーボネート化合物及び／又はビニルエチレンカーボネート化合物を含む

ことを特徴とするリチウム二次電池である。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 KP-10363  
【提出日】 平成14年 6月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2001-388034  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000005968  
    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100078662  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 津国 肇  
    【電話番号】 03(3502)7212

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

## 【補正の内容】

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 重松 保行

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 安川 栄起

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 布施 亨

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 佐藤 秀治

【その他】 本願の出願時の願書に記載された発明者は、安川栄起、小湊あさを、石垣憲一及び重松保行の 4 名であります。しかしながら、小湊あさを及び石垣憲一の 2 名については、真の発明者である布施亨及び佐藤秀治を誤記したものであり、これは、本願の発明者を既に出願した他の特許出願の発明者と混同したためであります。よって本補正により発明者相互間の宣誓書を提出し、重松保行、安川栄起、布施亨及び佐藤秀治の 4 名が真の発明者である

ことを正しく補正する次第であります。

【プルーフの要否】 要

特願 2 0 0 1 - 3 8 8 0 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社